

(11)Publication number : 2000-305213

(43)Date of publication of application : 02.11.2000

---

(51)Int.Cl. G03C 1/498  
G03C 5/08

---

(21)Application number : 11-112745

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 20.04.1999

(72)Inventor : TOTANI ICHIZO

---

#### (54) HEAT DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL

##### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat developable photosensitive material low in fogging, improved in alive preservation property and capable of exposing a photosensitive silver halide with laser light having a luminous peak in the region of blue to ultraviolet rays while the silver halide is not substantially color-sensitized. SOLUTION: This photosensitive material has at least one photosensitive silver halide, a non-photosensitive silver organic salt, a reducing agent for silver ions, a binder and a polyhalogen compound on a support. It can be exposed with laser light of the region of blue to ultraviolet rays (concretely a wave length region of 260-450 nm) while the silver halide is not substantially color-sensitized. In other words, the silver halide does not preferably contain any dyestuffs to be sensitized with dispersed light, but it contains at most below 10<sup>-5</sup> molecules per one molecule of the silver halide. It is preferable that two to four kinds of silver halides different in shape, size, optically sensitizing extent, etc., are used as the silver halide.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-305213

(P2000-305213A)

(43) 公開日 平成12年11月2日 (2000.11.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 C 1/498  
5/08

識別記号

3 5 1

F I

G 0 3 C 1/498  
5/08

テームコード\* (参考)

2 H 1 2 3

3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号

特願平11-112745

(22) 出願日

平成11年4月20日 (1999.4.20)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 戸谷 市三

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

Fターム (参考) 2H123 AB00 AB03 AB18 AB23 AB28

BB00 BB02 BB27 CA00 CA15

CA22 CB00 CB03 EA05

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料

(57) 【要約】

【課題】 熱現像感光材料において、カブリを低くし、かつ感光材料の生保存性を改良する。

【解決手段】 支持体上に少なくとも1種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤、バインダーおよびポリハロゲン化合物を含有する熱現像感光材料において、前記感光性ハロゲン化銀が実質的に色増感されていず、青域から紫外線域に発光ピークを有するレーザー光で露光されることを特徴とする熱現像感光材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも1種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤、バインダーおよびポリハロゲン化合物を含有する熱現像感光材料において、前記感光性ハロゲン化銀が実質的に色増感されていず、青域から紫外線域に発光ピークを有するレーザー光で露光されることを特徴とする熱現像感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱現像感光材料に関するものである。

【従来の技術】近年、医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用および写真技術用途の光感光性熱現像写真材料に関する技術が必要とされている。これら光感光性熱現像写真材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単に環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0002】一般画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、医療用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【0003】一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許3152904号、同3457075号の各明細書およびB. シェリー(Shely)による「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials)Neblette 第8版、スタージ(Sturge)、V. ウォールワース(Walworth)、A. シェップ(Shepp)編集、第2頁、1996年)に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒(例、ハロゲン化銀)、還元剤、還元可能な銀塩(例、有機銀塩)、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温(例えば80℃以上)に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。米国特許2910377号、特公昭43-4924号をはじめとする多く

の文献に開示されている。これら有機銀塩を利用した熱画像形成システムは医療用画像として満足される画質と色調を達成し得る。

【0004】しかしながら、このような熱現像感光材料においては、熱現像にて画像を可視化させるため、その熱現像によるカブリが生じやすいことが問題となっていた。これらの問題点を解決するため、これまでに種々のカブリ防止剤が開発されてきた。カブリ防止剤の例としては、チオスルホン酸類、スルフィン酸類、水銀化合物、N-ハロゲン化合物、リチウム塩、過酸化物、過硫酸塩、ロジウム塩、コバルト塩、パラジウム化合物、セリウム化合物、ジスルフィド化合物、ポリマー酸、ポリハロゲン化合物などが知られている。

【0005】従来のカブリ防止技術として最も有効な方法は、カブリ防止剤として水銀化合物を用いる方法であった。感光材料中にカブリ防止剤として水銀化合物を使用することについては、例えば、米国特許第3589903号に開示されている。しかし、水銀化合物の使用は環境の観点から好ましくなく、非水銀系のカブリ防止剤の開発が望まれていた。非水銀系カブリ防止剤としては、上記の化合物が検討されてきたが、中でもポリハロゲン化合物(例えば、米国特許第3874946号、同4756999号、同5340712号、欧州特許第605981A1号、同622666A1号、同631176A1号、特公昭54-165号、特開平7-2781号に記載されている化合物)が良好なカブリ防止効果を有していることが報告されている。

【0006】しかしながら、カブリ防止剤にポリハロゲン化合物を用いた場合に生保存時に感度が低下してしまうといった問題が生じ、根本的な見直しが必要とされた。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は熱現像感光材料において、カブリが低く、かつ感光材料の生保存性を改良することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の手段によって達成された。

(1) 支持体上に少なくとも1種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤、バインダーおよびポリハロゲン化合物を含有する熱現像感光材料において、前記感光性ハロゲン化銀が実質的に色増感されていず、青域から紫外線域に発光ピークを有するレーザー光で露光されることを特徴とする熱現像感光材料。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の熱現像感光材料は、支持体上に非感光性有機銀塩およびバインダーを含有する画像形成層を有し、この層側の層に感光性ハロゲン化銀、銀イオンのための還元

剤およびポリハロゲン化合物を含有するものであり、画像形成層は、好ましくは、感光性ハロゲン化銀を含有する感光性層である。本発明の熱現像感光材料は青域から紫外線域（具体的には260～450nmの波長域）のレーザー光露光用であり、感光性ハロゲン化銀は実質的に色増感されていないものである。すなわち、感光性ハロゲン化銀には分光増感色素の添加はなされておらず、感光性ハロゲン化銀1モルに対する分光増感色素の添加量は $10^{-5}$ モル以下であり、好ましくは全く含まれないことである。この場合、感光性ハロゲン化銀は2種以上用いることが好ましく、形状、大きさ、光学増感の程度等を変えた2～4種のものをを用いることが好ましい。このような混合比は、例えば2種用いるときは乳剤としての重量比で10/1～1/10であることが好ましい。

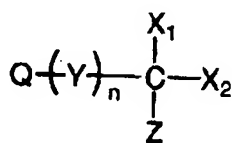
【0010】上記のような本発明の構成をとることによって、低カブリで写真性能に優れ、生保存性が良化する。これに対し、分光増感色素を用いると、露光の波長域が適合しないものとなり、かつ生保存性も悪化してしまう。またポリハロゲン化合物を含有させないと、カブリが上昇する。

【0011】本発明のポリハロゲン化合物としては、例えば、特開昭50-119624号、同50-120328号、同51-121332号、同54-58022号、同56-70543号、同56-99335号、同59-90842号、同61-129642号、同62-129845号、特開平6-208191号、同7-5621号、同7-2781号、同8-15809号、同10-339934号、米国特許第5340712号、同5369000号、同5464737号に開示されているような化合物が挙げられる。特に下記式(II)で表される化合物が好ましい。

【0012】

【化1】

式(II)



【0013】式(II)中、Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、X<sub>1</sub> およびX<sub>2</sub> はそれぞれハロゲン原子を表す。Zは水素原子または電子吸引性基を表す。Yは-C(=O)-、-SO-または-SO<sub>2</sub>-を表す。nは0または1を表す。

【0014】次に、式(II)について詳細に説明する。Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。Qで表されるアリール基は、単環または縮環していてもよく、好ましくは炭素数6～30の単環または二環のアリール基（例えばフェニル、ナフチル等）であり、より好ましくはフェニル基、ナフチル基であり、更に好ましくはフェニル基である。

【0015】Qで表されるヘテロ環基は、N、OまたはS原子の少なくとも一つを含む3ないし10員の飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、これらは単環であつ

ても良いし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。

【0016】ヘテロ環基として好ましくは、縮合環を有していてもよい5ないし6員の不飽和ヘテロ環基であり、より好ましくは縮合環を有していてもよい5ないし6員の芳香族ヘテロ環基である。更に好ましくは窒素原子を含む5ないし6員の芳香族ヘテロ環基であり、特に好ましくは窒素原子を1ないし4原子含む5ないし6員の縮合環を有していてもよい芳香族ヘテロ環基である。

【0017】ヘテロ環基中のヘテロ環の具体例としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリン、チオフェン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンズセレナゾール、インドレニン、テトラザインデンなどが挙げられる。ヘテロ環として好ましくは、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、インドレニン、テトラザインデンであり、より好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、テトラザインデンであり、更に好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズチアゾールであり、特に好ましくはピリジン、チアジアゾール、キノリン、ベンズチアゾールである。

【0018】Qで表されるアリール基およびヘテロ環は-Y、-CZ(X<sub>1</sub>)(X<sub>2</sub>)の他に置換基を有していても良く、置換基としては、例えばアルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、tert-ブチル、n-オクチ

ル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~12、特に好ましくは2~8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニル等が挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、*p*-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~10、特に好ましくは炭素数0~6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~10であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタン

ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~16、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシル、フェニルスルホニルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタン

【0019】置換基として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボ

ニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子である。

【0020】Qで表されるアルキル基は直鎖、分岐、または環状であってもよく、好ましくは炭素数1~30のものであり、より好ましくは炭素数1~15のものであり、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、3級オクチル基などが挙げられる。

【0021】Qで表されるアルキル基は—(Y)。—C(Z)(X<sub>1</sub>)(X<sub>2</sub>)の他に置換基を有していても良く、置換基としては、Qがヘテロ環基、あるいはアリール基の場合にとり得る置換基と同様なものが挙げられる。置換基として好ましくは、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ヘテロ環基であり、より好ましくはアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子であり、更に好ましくはアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、リン酸アミド基である。

【0022】これらの置換基は更に置換されていてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なっているもよい。

【0023】Yは—C(=O)—、—SO—または—SO<sub>2</sub>—を表し、好ましくは—C(=O)—、—SO<sub>2</sub>—であり、より好ましくは—SO<sub>2</sub>—である。

【0024】nは、0または1を表し、好ましくは1である。

【0025】X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は、ハロゲン原子を有し、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>で表されるハロゲン原子は同一または互いに異なっているもよくフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、より好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

【0026】Zは水素原子または電子吸引性基を表し、Zで表される電子吸引性基として好ましくは、σ<sub>p</sub>値が0.01以上の置換基であり、より好ましくは0.1以上の置換基である。ハメットの置換基定数に関しては、

1, 1207-1216等を参考にすることができる。電子吸引性基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子（σ<sub>p</sub>値：0.06）、塩素原子（σ<sub>p</sub>値：0.23）、臭素原子（σ<sub>p</sub>値：0.23）、ヨウ素原子（σ<sub>p</sub>値：0.18））、トリハロメチル基（トリブロメチル（σ<sub>p</sub>値：0.29）、トリクロロメチル（σ<sub>p</sub>値：0.33）、トリフルオロメチル（σ<sub>p</sub>値：0.54））、シアノ基（σ<sub>p</sub>値：0.66）、ニトロ基（σ<sub>p</sub>値：0.78）、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基（例えば、メタンスルホニル（σ<sub>p</sub>値：0.72））、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基（例えば、アセチル（σ<sub>p</sub>値：0.50）、ベンゾイル（σ<sub>p</sub>値：0.43））、アルキニル基（例えば、C≡CH（σ<sub>p</sub>値：0.23））、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル（σ<sub>p</sub>値：0.45）、フェノキシカルボニル（σ<sub>p</sub>値：0.44））、カルバモイル基（σ<sub>p</sub>値：0.36）、スルファモイル基（σ<sub>p</sub>値：0.57）、などが挙げられる。

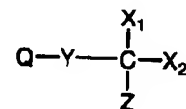
【0027】Zは、好ましくは電子吸引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

【0028】式(II)で表される化合物のうち、好ましくは下記式(II-a)で表される化合物である。

【0029】

【化2】

式(II-a)



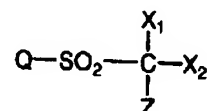
【0030】式中、Qは式(II)におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。また、Qがとり得る置換基は式(II)におけるQがとり得る置換基と同義である。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、Y、Zはそれぞれ式(II)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0031】式(II)で表される化合物のうち、より好ましくは式(II-b)で表される化合物である。

【0032】

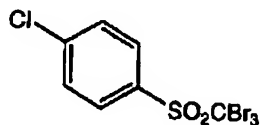
【化3】

式(II-b)



【0033】式中、Qは式(II)におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。また、Qがとり得る置換基は式(II)におけるQがとり得る置換基と同義である。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、Zは式(II)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。\*

II-1

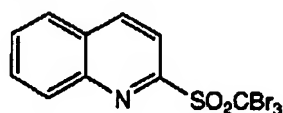


II-3

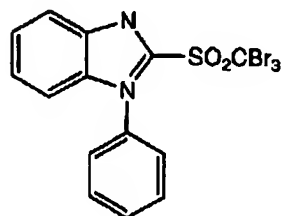


【0036】

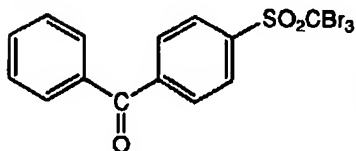
II-5



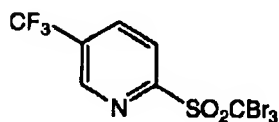
II-7



II-9



II-11



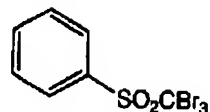
【0037】

\*【0034】以下に式(II)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

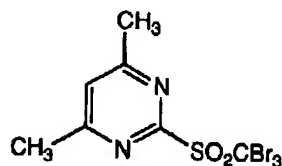
【0035】

【化4】

II-2

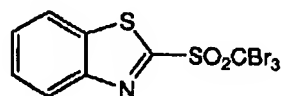


II-4

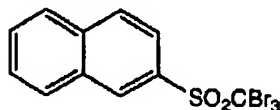


※ ※【化5】

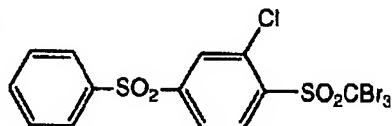
II-6



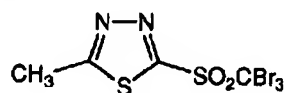
II-8



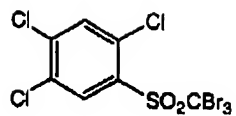
II-10



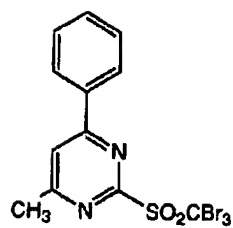
II-12



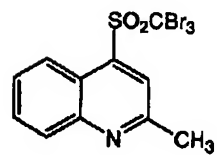
【化6】

11  
II-13

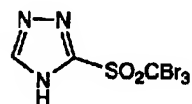
II-14



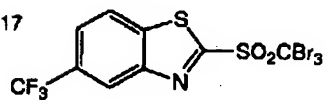
II-15



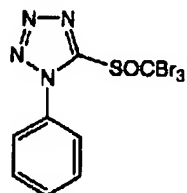
II-16



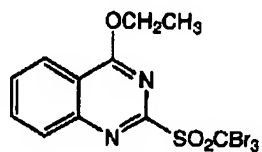
II-17



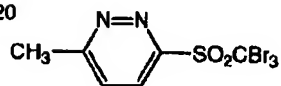
II-18



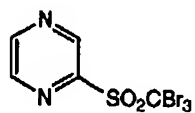
II-19



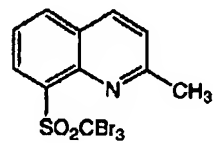
II-20



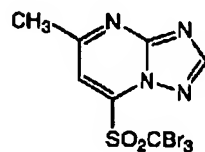
II-21



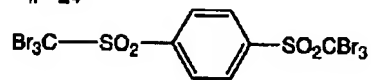
II-22



II-23



II-24

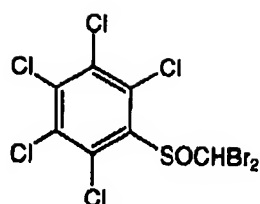




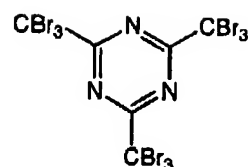
13

14

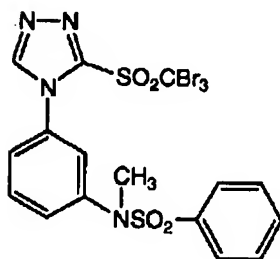
II - 25



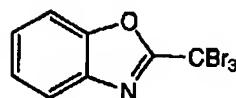
II - 26



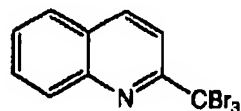
II - 27



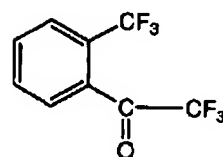
II - 28



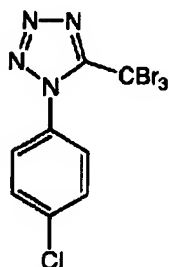
II - 29



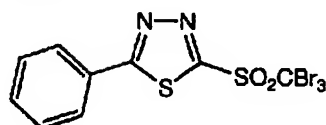
II - 30



II - 31



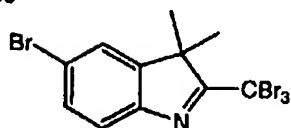
II - 32



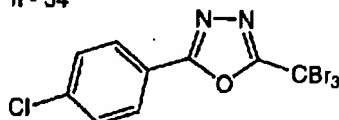
【0039】

\* \* 【化8】

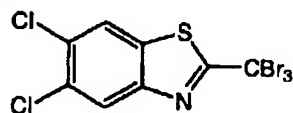
II - 33



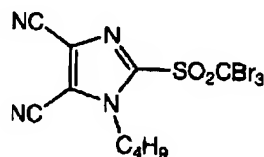
II - 34



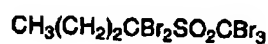
II - 35



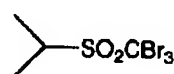
II - 36



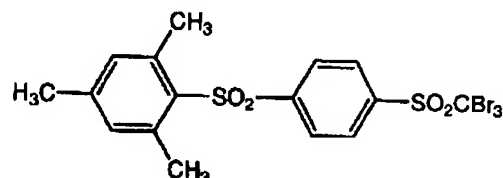
II - 37



II - 38



II - 39



【0040】本発明の式 (II) の化合物は粒子サイズの小さい、凝集のない微粒子を得る目的で、分散剤を使用した固体微粒子分散物とする方法で添加してもよい。本発明の式 (II) の化合物を固体微粒子分散化する方法は、分散助剤の存在下で公知の微細化手段（例えば、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、サンドミ

ル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル）を用い、機械的に分散することができる。

【0041】分散剤を使用して本発明の式 (II) の化合物を固体微粒子化するには、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロ

パンスルホン酸共重合体、などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開昭52-92716号、W088/04794号などに記載のアニオン性界面活性剤、特願平7-350753号に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤や、その他ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、或いはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができる。

【0042】分散助剤は、分散前に本発明の式(II)の化合物の粉末またはウェットケーキ状態の本発明の式

(II)の化合物と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのは一般的な方法であるが、予め本発明の化合物と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して粉末またはウェットケーキとしても良い。分散前後または分散中に適当なpH調整剤によりpHコントロールしても良い。

【0043】機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0044】調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態（例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態）で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤

を添加することもできる。

【0045】本発明の式(II)の化合物の添加位置に限定はなく、画像形成層、保護層、その他の層に添加される。有機銀塩を含む層と同一層や、ハロゲン化銀を含む層と同一層であることが特に好ましい。

【0046】本発明の式(II)の化合物は1種のみ用いても2種以上併用してもよい。

【0047】本発明の式(II)の化合物は画像形成層を有する面に銀1モル当たりの $1 \times 10^{-6}$ ～0.5モルの量含まれることが好ましく、 $1 \times 10^{-5}$ ～ $1 \times 10^{-1}$ モル含まれることがさらに好ましい。

【0048】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましくいものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア/

シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0049】感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えばリサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物およびハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。

【0050】感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には0.20 $\mu$ m以下、より好ましくは0.01 $\mu$ m以上0.15 $\mu$ m以下、更に好ましくは0.02 $\mu$ m以上0.12 $\mu$ m以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合、その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいい、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。平均粒子サイズはその平均値をいう。粒子サイズ分布はいわゆる単分散であることが好ましい。その場合の粒子サイズの変動係数は35%以下であることが好ましく、25%以下であることがより好ましい。

【0051】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比として好ましい値は100:1～2:1、より好ましくは50:1～3:1である。さらに、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、[100]面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT.Tani;J.Imaging Sci.,29,165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0052】本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表の第VII族あるいは第VIII族（7～10族）の金属または金属錯体を含有する。周期律表の第VII族あるいは第VIII族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくはロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し $1 \times 10^{-9}$ モルから $1 \times 10^{-3}$ モルの範囲が好ましく、 $1 \times 10^{-8}$ モルから1

$\times 10^{-4}$  モルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。

【0053】本発明に用いられるロジウム化合物としては、水溶性ロジウム化合物を用いることができる。例えば、ハロゲン化ロジウム(III)化合物、またはロジウム錯塩で配位子としてハロゲン、アミン類、オキザラト等を持つもの、例えば、ヘキサクロロロジウム(III)錯塩、ペンタクロロアコロジウム(III)錯塩、テトラクロロ  
10 ジアコロジウム(III)錯塩、ヘキサブromoロジウム(II)錯塩、ヘキサアンミンロジウム(III)錯塩、トリザラ  
トロジウム(III)錯塩等が挙げられる。これらのロジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、ロジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液  
(例えば塩酸、臭酸、フッ酸等)、あるいはハロゲン化アルカリ(例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等)を添加する方法を用いることができる。水溶性ロジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめロジウムをド  
ープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させ  
20 することも可能である。

【0054】これらのロジウム化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-8}$ モル $\sim 5 \times 10^{-6}$ モルの範囲が好ましく、特に好ましくは $5 \times 10^{-8}$ モル $\sim 1 \times 10^{-6}$ モルである。

【0055】これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

【0056】本発明に用いられるレニウム、ルテニウム、オスミウムは特開昭63-2042号、特開平1-285941号、同2-20852号、同2-20855号等に記載された水溶性錯塩の形で添加される。特に好ましいものとして、以下の式で示される六配位錯体が挙げられる。



ここでMはRu、ReまたはOsを表し、Lは配位子を表し、nは0、1、2、3または4を表す。

【0057】この場合、対イオンは重要性を持たず、アンモニウムもしくはアルカリ金属イオンが用いられる。

【0058】また好ましい配位子としてはハロゲン化物配位子、シアン化物配位子、シアン酸化物配位子、ニトロシル配位子、チオニトロシル配位子等が挙げられる。以下に本発明に用いられる具体的錯体の例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0059】 $[ReCl_6]^{3-}$ 、 $[ReBr_6]^{3-}$ 、 $[ReCl_5(NO)]^{2-}$ 、 $[Re(NS)Br_5]^{2-}$ 、 $[Re(NO)(CN)_5]^{2-}$ 、 $[Re(O)_2(CN)_4]^{3-}$ 、 $[RuCl_6]^{3-}$ 、 $[RuCl_4(H_2O)_2]^{-}$ 、 $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$ 、 $[RuCl_5(NO)]^{2-}$ 、 $[RuBr_5(NS)]^{2-}$ 、 $[Ru(CO)_3Cl_3]^{2-}$ 、 $[Ru(CO)Cl_5]^{2-}$ 、 $[Ru(CO)Br_5]^{2-}$ 、 $[OsCl_6]^{3-}$ 、 $[OsCl_5(NO)]^{2-}$ 、 $[Os(NO)(CN)_5]^{2-}$ 、 $[Os(NS)Br_5]^{2-}$ 、 $[Os(O)_2(CN)_4]^{4-}$ 、

【0060】これらの化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9}$ モル $\sim 1 \times 10^{-5}$ モルの範囲が好ましく、特に好ましくは $1 \times 10^{-8}$ モル $\sim 1 \times 10^{-6}$ モルである。

【0061】これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

【0062】これらの化合物をハロゲン化銀の粒子形成中に添加してハロゲン化銀粒子中に組み込むには、金属錯体の粉末もしくはNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性塩または水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、あるいは銀塩とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、あるいは粒子形成中に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入する方法などがある。特に粉末もしくはNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を、水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。

【0063】粒子表面に添加するには、粒子形成直後または物理熟成時途中もしくは終了時または化学熟成時に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0064】本発明で用いられるイリジウム化合物としては種々のものを使用できるが、例えばヘキサクロロイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、トリオキザラトイリジウム、ヘキサシアノイリジウム、ペンタクロロニトロシルイリジウム等が挙げられる。これらのイリジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液(例えば塩酸、臭酸、フッ酸等)、あるいはハロゲン化アルカリ(例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等)を添加する方法を用いることができる。水溶性イリジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。これらイリジウム化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-8}$ モル $\sim 1 \times 10^{-3}$ モルの範囲が好ましく、 $1 \times 10^{-7}$ モル $\sim 5 \times 10^{-4}$ モルの範囲がより好ましい。

【0065】さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に、コバルト、鉄、ニッケル、クロム、パラジウム、白金、金、タリウム、銅、鉛、等の金属原子を含有してもよい。コバルト、鉄、クロム、さらにルテニウムの化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシアン酸イオン、ヘキサシアノコバルト酸イオン、ヘキサシアノクロム酸イオン、ヘキサシアノルテニウム酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ハロゲン化銀中の金属錯体は均一に含有させても、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシ

エル部に高濃度に含有させてもよく、特に制限はない。

【0066】上記金属はハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^0 \sim 1 \times 10^{-4}$ モルが好ましい。また、上記金属を含有させるには単塩、複塩、または錯塩の形の金属塩にして粒子調製時に添加することができる。

【0067】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩してもしなくてもよい。

【0068】本発明のハロゲン化銀乳剤は化学増感とを施すことが好ましい。化学増感の方法としては、硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、貴金属増感法などの知られている方法を用いることができる。

【0069】化学増感法は複数組み合わせで使用することができ、例えば、硫黄増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法またはテルル増感法、金増感法とセレン増感法またはテルル増感法、硫黄増感法とセレン増感法またはテルル増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法とテルル増感法と金増感法などが挙げられる。

【0070】本発明に好ましく用いられる硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。硫黄増感剤としては公知の化合物を使用することができ、例えば、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。好ましい硫黄化合物は、チオ硫酸塩、チオ尿素化合物である。硫黄増感剤の添加量は、化学熟成時のpH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなど種々の条件下で変化するが、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルであり、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルである。

【0071】本発明のハロゲン化銀乳剤に金増感を施す場合に用いられる金増感剤としては、金の酸化数が+1価でも+3価でもよく、金増感剤として通常用いられる金化合物を用いることができる。代表的な例としては塩化金酸、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジリトリクロロゴールドなどが挙げられる。

【0072】金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-7}$ モル以上 $1 \times 10^{-3}$ モル以下、より好ましくは $1 \times 10^{-6}$ モル以上 $5 \times 10^{-4}$ モル以下である。

【0073】本発明に用いられるセレン増感剤としては、公知のセレン化合物を用いることができる。すなわち、通常、不安定型および/または非不安定型セレン化合物を添加して40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。不安定型セレン化合物としては

特公昭44-15748号、同43-13489号、特開平4-25832号、同4-109240号、同4-324855号等に記載の化合物を用いることができる。特に特開平4-324855号中の一般式(VIII)および(IX)で示される化合物を用いることが好ましい。

【0074】本発明に用いられるテルル増感剤は、ハロゲン化銀粒子表面または内部に、増感核になると推定されるテルル化銀を生成させる化合物である。ハロゲン化銀乳剤中のテルル化銀生成速度については特開平5-313284号に記載の方法で試験することができる。テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P-Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。具体的には、米国特許第1,623,499号、同第3,320,069号、同第3,772,031号、英国特許第235,211号、同第1,121,496号、同第1,295,462号、同第1,396,696号、カナダ特許第800,958号、特開平4-204640号、特願平3-53693号、同3-131598号、同4-129787号、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・ケミカル・コミュニケーション(J. Chem. Soc. Chem. Commun.), 635(1980)、ibid, 1102(1979)、ibid, 645(1979)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・パーキン・トランザクションI (J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I), 2191(1980)、S. パタイ(S. Patai)編、ザ・ケミストリー・オブ・オーガニック・セレンウム・アンド・テルリウム・カンパウンズ(The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds), Vol. 1(1986)、同 Vol. 2(1987)に記載の化合物を用いることができる。特に特開平5-313284号中の一般式(II)、(III)、(IV)で示される化合物が好ましい。

【0075】本発明で用いられるセレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5~8、pAgとしては6~11、好ましくは7~10であり、温度としては40~95℃、好ましくは45~85℃である。

【0076】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤にはハロゲン化銀粒子の形成または物理熟成の過程においてカドミウム塩、亜硫酸塩、鉛塩、タリウム塩などを共存させてもよい。

【0077】本発明においては、還元増感を用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一ス

ズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0078】本発明のハロゲン化銀乳剤は、欧州特許公開第293,917号に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0079】本発明に用いられる感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.2logE以上の差を持たせることが好ましい。

【0080】感光性ハロゲン化銀の添加量は、感材1m<sup>2</sup>当たりの塗布銀量で示して、0.03~0.6g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.05~0.4g/m<sup>2</sup>であることがさらに好ましく、0.1~0.4g/m<sup>2</sup>であることが最も好ましく、有機銀塩1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましく、0.03モル以上0.25モル以下が特に好ましい。

【0081】本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）および還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号の段落番号0048~0049、欧州特許公開第0803763A1号の第18ページ第24行~第19ページ第37行に記載されている。有機酸の銀塩、特に（炭素数が10~30、好ましくは15~28の）長鎖脂肪酸カルボン酸の銀塩が好ましい。有機銀塩は、好ましくは画像形成層の約5~70wt%を構成することができる。好ましい有機銀塩はカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を含む。これらの例は、脂肪酸カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を含むがこれらに限定されることはない。脂肪酸カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カブロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脳酸銀、これらの混合物などを含む。

【0082】本発明に用いることのできる有機銀塩の形

状としては特に制限はないが、本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。本発明において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方からa、b、cとした（cはbと同じであってもよい。）とき、短い方の数値a、bで計算し、次のようにしてxを求める。

$$x = b / a$$

【0083】このようにして200個程度の粒子についてxを求め、その平均値x（平均）としたとき、x（平均） $\geq 1.5$ の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $30 \geq x$ （平均） $\geq 1.5$ 、より好ましくは $20 \geq x$ （平均） $\geq 2.0$ である。因みに針状とは $1 \leq x$ （平均） $< 1.5$ である。

【0084】りん片状粒子において、aはbとcを辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。aの平均は0.01 $\mu$ m以上0.23 $\mu$ mが好ましく0.1 $\mu$ m以上0.20 $\mu$ m以下がより好ましい。c/bの平均は好ましくは1以上6以下、より好ましくは1.05以上4以下、さらに好ましくは1.1以上3以下、特に好ましくは1.1以上2以下である。

【0085】有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率（変動係数）が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる。

【0086】本発明に用いられる有機酸銀は、上記に示した有機酸のアルカリ金属塩（Na塩、K塩、Li塩等が挙げられる）溶液または懸濁液と硝酸銀を反応させることで調製される。本発明の有機酸アルカリ金属塩は、上記有機酸をアルカリ処理することによって得られる。本発明の有機酸銀は任意の好適な容器中で回分式または連続式で行うことができる。反応容器中の攪拌は粒子の要求される特性によって任意の攪拌方法で攪拌することができる。有機酸銀の調製法としては、有機酸アルカリ金属塩溶液あるいは懸濁液の入った反応容器に硝酸銀水溶液を徐々にあるいは急激に添加する方法、硝酸銀水溶液の入った反応容器に予め調製した有機酸アルカリ金属塩溶液あるいは懸濁液を徐々にあるいは急激に添加する方法、予め調製した硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩

溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法のいずれもが好ましく用いることができる。

【0087】硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は調製する有機酸銀の粒子サイズ制御のために任意の濃度の物を用いることができ、また任意の添加速度で添加することができる。硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液の添加方法としては、添加速度一定で添加する方法、任意の時間関数による加速添加法あるいは減速添加法にて添加することができる。また反応液に対し、液面に添加してもよく、また液中に添加してもよい。予め調製した硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法の場合には、硝酸銀水溶液あるいは有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液のいずれかを先行させて添加することもできるが、硝酸銀水溶液を先行させて添加することが好ましい。先行度としては総添加量の0から50vol%が好ましく、0から25vol%が特に好ましい。また特開平9-127643号公報等に記載のように反応中の反応液のpHないしは銀電位を制御しながら添加する方法も好ましく用いることができる。

【0088】添加される硝酸銀水溶液や有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は粒子の要求される特性によりpHを調整することができる。pH調整のために任意の酸やアルカリを添加することができる。また、粒子の要求される特性により、例えば調製する有機酸銀の粒子サイズの制御のため反応容器中の温度を任意に設定することができるが、添加される硝酸銀水溶液や有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液も任意の温度に調整することができる。有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は液の流動性を確保するために、50℃以上に加熱保温することが好ましい。

【0089】本発明に用いる有機酸銀は第3アルコールの存在下で調製されることが好ましい。本発明に用いる第3アルコールは総炭素数15以下の物が好ましく、10以下が特に好ましい。好ましい第3アルコールの例としては、tert-ブタノール等が挙げられるが、本発明はこれに限定されない。

【0090】本発明に用いられる第3アルコールの添加時期は有機酸銀調製時のいずれのタイミングでも良いが、有機酸アルカリ金属塩の調製時に添加して、有機酸アルカリ金属塩を溶解して用いることが好ましい。また、本発明の第3アルコールの使用量は有機酸銀調製時の溶媒としてのH<sub>2</sub>Oに対して重量比で0.01～10の範囲で任意に使用することができるが、0.03～1の範囲が好ましい。

【0091】本発明において好ましいりん片状の有機酸銀塩は、水溶性銀塩を含む水溶液と有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液とを反応容器内で反応させる（反応容器内の液に有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液を添加する工程を含む。）際に、反

応容器内の液（好ましくは、先行して入れた水溶性銀塩を含む水溶液、または水溶性銀塩を含む水溶液を先行することなく有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液とはじめから同時に添加する場合は、後述のように、水もしくは水と第3アルコールとの混合溶媒であり、水溶性銀塩を含む水溶液を先行して入れる場合においても水または水と第3アルコールとの混合溶媒をあらかじめ入れておいてもよい。）と添加する有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液との温度差を20℃以上85℃以下とする方法で製造されることが好ましい。

【0092】このような温度差を有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液の添加中にて維持することによって、有機酸銀塩の結晶形態等が好ましく制御される。

【0093】この水溶性銀塩としては硝酸銀が好ましく、水溶液における水溶性銀塩濃度としては、0.03 mol/l以上6.5 mol/l以下が好ましく、より好ましくは、0.1 mol/l以上5 mol/l以下であり、この水溶液のpHとしては2以上6以下が好ましく、より好ましくはpH3.5以上6以下である。

【0094】また、炭素数4～6の第3アルコールが含まれていてもよく、その場合は水溶性銀塩の水溶液の全体積に対し、体積として70%以下であり、好ましくは50%以下である。また、その水溶液の温度としては0℃以上50℃以下が好ましく、5℃以上30℃以下がより好ましく、後述のように、水溶性銀塩を含む水溶液と有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液を同時添加する場合は、5℃以上15℃以下が最も好ましい。

【0095】有機酸アルカリ金属塩のアルカリ金属は、具体的にはNa、Kである。有機酸アルカリ金属塩は、有機酸にNaOHまたはKOHを添加することにより調製される。このとき、アルカリの量を有機酸の等量以下にして、未反応の有機酸を残存させることが好ましい。この場合の、残存有機酸量は全有機酸1 molに対し3 mol%以上50 mol%以下であり、好ましくは3 mol%以上30 mol%以下である。また、アルカリを所望の量以上に添加した後に、硝酸、硫酸等の酸を添加し、余剰のアルカリ分を中和させることで調製してもよい。

【0096】また、有機酸銀塩の要求される特性によりpHを調節することができる。pH調節のためには、任意の酸やアルカリを使用することができる。

【0097】さらに、本発明に用いる水溶性銀塩を含む水溶液、有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液、あるいは反応容器の液には、例えば特開昭62-65035号の一般式(1)で示されるような化合物、また、特開昭62-150240号に記載のような、水溶性基含有Nヘテロ環化合物、特開昭50-101019号記載のような無機過酸化物、特開昭51-78319



号記載のようなイオウ化合物、特開昭57-643号記載のジスルフィド化合物、また過酸化水素等を添加することができる。

【0098】本発明の有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液としては、液の均一性を得るため炭素数4～6の第3アルコールと水との混合溶媒であることが好ましい。炭素数がこれを越えると水との相溶性が無く好ましくない。炭素数4～6の第3アルコールの中でも、最も水との相溶性のあるtert-ブタノールが最も好ましい。第3アルコール以外の他のアルコールは還元性を有し、有機酸銀塩形成時に弊害を生じるため先に述べたように好ましくない。有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液に併用される第3アルコール量は、この第3アルコール水溶液中の水分の体積に対し、溶媒体積として3%以上70%以下であり、好ましくは5%以上50%以下である。

【0099】本発明に用いる有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液における有機酸アルカリ金属塩の濃度は、重量比として、7wt%以上50wt%以下であり、好ましくは、7wt%以上45wt%以下であり、さらに好ましくは、10wt%以上40wt%以下である。

【0100】本発明の反応容器に添加する有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液の温度としては、有機酸アルカリ金属塩の結晶化、固化の現象を避けるに必要な温度に保っておく目的で50℃以上90℃以下が好ましく、より好ましくは60℃以上85℃以下がより好ましく、65℃以上85℃以下が最も好ましい。また、反応の温度を一定にコントロールするために上記範囲から選ばれるある温度で一定にコントロールされることが好ましい。

【0101】本発明の有機酸銀塩は、i)水溶性銀塩を含む水溶液が先に反応容器に全量存在する水溶液中に有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液をシングル添加する方法か、またはii)水溶性銀塩の水溶液と有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液が、反応容器に同時に添加される時期が存在する方法（同時添加法）によって製造される。本発明においては、有機酸銀塩の平均粒子サイズをコントロールし、分布を狭くする点で後者の同時に添加される方法が好ましい。その場合、総添加量の30vol%以上が同時に添加されることが好ましく、より好ましくは50～75vol%が同時に添加されることである。いずれかを先行して添加する場合は水溶性銀塩の溶液を先行させる方が好ましい。

【0102】いずれの場合においても、反応容器中の液（前述のように先行して添加された水溶性銀塩の水溶液または先行して水溶性銀塩の水溶液を添加しない場合には、後述のようにあらかじめ反応容器中に入れられている溶媒をいう。）の温度は、好ましくは5℃以上75℃以下、より好ましくは5℃以上60℃以下、最も好ましくは10℃以上50℃以下である。反応の全行程にわたつ

て前記温度から選ばれるある一定の温度にコントロールされることが好ましいが、前記温度範囲内でいくつかの温度パターンでコントロールすることも好ましい。

【0103】本発明において、有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液と反応容器中の液との温度の温度差は、20℃以上85℃以下が好ましく、より好ましくは30℃以上80℃以下である。この場合有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液の温度の方が高いことが好ましい。

【0104】これにより、高温の有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液が反応容器で急冷されて微結晶状に析出する速度と、水溶性銀塩との反応で有機酸銀塩化する速度が好ましく制御され、有機酸銀塩の結晶形態、結晶サイズ、結晶サイズ分布を好ましく制御することができる。また同時に熱現像材料、特に熱現像感光材料として性能をより向上させることができる。

【0105】反応容器中には、あらかじめ溶媒を含有させておいてもよく、あらかじめ入れられる溶媒には水が好ましく用いられるが、前記第3アルコールとの混合溶媒も好ましく用いられる。

【0106】本発明の有機酸アルカリ金属の第3アルコール水溶液、水溶性銀塩の水溶液、あるいは反応液には水性媒体可溶な分散助剤を添加することができる。分散助剤としては、形成した有機酸銀塩を分散可能なものであればいずれのものでもよい。具体的な例は、後述の有機酸銀塩の分散助剤の記載に準じる。

【0107】本発明の有機酸銀塩調製法において、銀塩形成後に脱塩・脱水工程を行うことが好ましい。その方法は特に制限はなく、周知・慣用の手段を用いることができる。例えば、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法、また、遠心分離沈降による上澄み除去等も好ましく用いられる。脱塩・脱水は1回でもよいし、複数繰り返してもよい。水の添加および除去を連続的に行ってもよいし、個別に行ってもよい。脱塩・脱水は最終的に脱水された水の伝導度が好ましくは300μS/cm以下、より好ましくは100μS/cm以下、最も好ましくは60μS/cm以下になる程度に行う。この場合の伝導度の下限に特に制限はないが、通常5μS/cm程度である。

【0108】さらに、熱現像感光材料の塗布面状を良好にするためには、有機酸銀塩の水分散物を得、これを高圧で高速流に変換し、その後圧力降下することによって再分散し、微細水分散物とすることが好ましい。この場合の分散媒は水のみであることが好ましいが、20wt%以下であれば有機溶媒を含んでいてもよい。

【0109】有機酸銀塩を微粒子分散化する方法は、分散助剤の存在下で公知の微細化手段（例えば、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、バンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、

10

20

30

40

50

ビーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル)を用い、機械的に分散することができる。

【0110】分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明は、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩1molに対し0.1mol%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。

【0111】本発明において、高S/Nで、粒子サイズが小さく、凝集のない均一な有機銀塩固体分散物を得るには画像形成媒体である有機銀塩粒子の破損や高温化を生じさせない範囲で、大きな力を均一に与えることが好ましい。そのためには有機銀塩および分散剤水溶液からなる水分散物を高速流に変換した後、圧力降下させる分散法が好ましい。

【0112】本発明において、上記のような再分散法を実施するのに用いられる分散装置およびその技術については、例えば「分散系レオロジーと分散化技術」(梶内俊夫、薄井洋基 著、1991、信山社出版(株)、p357~403)、「化学工学の進歩 第24集」(社団法人 化学工学会東海支部 編、1990、楨書店、p184~185)、特開昭59-49832号、米国特許4533254号、特開平8-137044号、特開平8-238848号、特開平2-261525号、特開平1-94933号等に詳しいが、本発明での再分散法は、少なくとも有機酸銀塩を含む水分散液を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させ、この後に分散液に急激な圧力低下を生じさせることにより微細な分散を行う方法である。

【0113】本発明が関連する高圧ホモジナイザーについては、一般には(a)分散質が狭間隙(75 $\mu$ m~350 $\mu$ m程度)を高圧、高速で通過する際に生じる「せん断力」、(b)高圧化の狭い空間で液-液衝突、あるいは壁面衝突させるときに生じる衝撃力は変化させずにその後の圧力降下によるキャビテーション力をさらに強くし、均一で効率の良い分散が行われると考えられている。この種の分散装置としては、古くはゴーリンホモジナイザーが挙げられるが、この装置では、高圧で送られた被分散液が円柱面上の狭い間隙で高速流に変換され、その勢いで周囲の壁面に衝突し、その衝撃力で乳化・分散が行われる。上記液-液衝突としては、マイクロフルイダイザーのY型チャンバー、後述の特開平8-103642号に記載のような球形型の逆止弁を利用した球形チャンバーなどが挙げられ、液-壁面衝突としては、マイクロフルイダイザーのZ型チャンバー等が挙げられる。使用圧力は一般には100~600kg/cm<sup>2</sup>、流速は数m~30m/秒の範囲であり、分散効率を上げるために高速流部を鋸刃状にして衝突回数を増やすなどの工夫を施したも

のも考案されている。このような装置の代表例としてゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社製のマイクロフルイダイザー、みづほ工業(株)製のマイクロフルイダイザー、特殊機化工業(株)製のナノマイザー等が挙げられる。特開平8-238848号、同8-103642号、USP4533254号にも記載されている。

【0114】本発明の有機酸銀塩においては、流速、圧力降下時の差圧と処理回数の調節によって、所望の粒子サイズに分散することができるが、写真特性と粒子サイズの点から、流速が200m/秒~600m/秒、圧力降下時の差圧が900~3000kg/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、さらに流速が300m/秒~600m/秒、圧力降下時の差圧が1500~3000kg/cm<sup>2</sup>の範囲であることがより好ましい。分散処理回数は必要に応じて選択できる。通常は1~10回の範囲が選ばれるが、生産性の観点で1~3回程度が選ばれる。高圧下でこのような水分散液を高温にすることは、分散性・写真性の観点で好ましくなく、90℃を越えるような高温では粒子サイズが大きくなりやすくなるとともに、カブリが高くなる傾向がある。従って、本発明では、前記の高圧、高速流に変換する前の工程もしくは、圧力降下させた後の工程、あるいはこれら両工程に冷却装置を含み、このような水分散の温度が冷却工程により5℃~90℃の範囲に保たれていることが好ましく、さらに好ましくは5℃~80℃の範囲、特に5℃~65℃の範囲に保たれていることが好ましい。特に、1500~3000kg/cm<sup>2</sup>の範囲の高圧の分散時には、前記の冷却工程を設置することが有効である。冷却装置は、その所要熱交換量に応じて、2重管や3重管にスタチックミキサーを使用したもの、多管式熱交換器、蛇管式熱交換器等を適宜選択することができる。また、熱交換の効率を上げるために、使用圧力を考慮して、管の太さ、肉厚や材質などの好適なものを選べばよい。冷却器に使用する冷媒は、熱交換量から、20℃の井水や冷凍機で処理した5~10℃の冷水、また、必要に応じて-30℃のエチレングリコール/水等の冷媒を使用することができる。

【0115】有機酸銀塩を分散剤を使用して固体微粒子化する際には、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体、などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開昭52-92716号、W088/04794号などに記載のアニオン性界面活性剤、特願平7-350753号に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤や、その他ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロ



ピルメチルセルロース等の公知のポリマー、或いはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができる。

【0116】分散助剤は、分散前に有機酸銀塩の粉末またはウェットケーキ状態の有機酸銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのは一般的な方法であるが、予め有機酸銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して有機酸銀塩粉末またはウェットケーキとしても良い。分散前後または分散中に適当なpH調整剤によりpHコントロールしても良い。

【0117】機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機酸溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0118】調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態（例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態）で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤

を添加することもできる。

【0119】本発明の有機酸銀塩の調製法にて調製された有機酸銀塩は、水溶媒中で分散された後、感光性銀塩水溶液と混合して感光性画像形成媒体塗布液として供給されることが好ましい。

【0120】分散操作に先だって、原料液は、粗分散（予備分散）される。粗分散する手段としては公知の分散手段（例えば、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、パンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル）を用いることができる。機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0121】感光性銀塩水溶液は、微細分散された後に混合され、感光性画像形成媒体塗布液を製造する。このような塗布液を用いて熱現像感光材料を作製するとヘイズが低く、低カブリで高感度の熱現像感光材料が得られる。これに対し、高圧、高速流に変換して分散する時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下する。また、分散媒として水ではなく、有機溶剤を用いると、ヘイズが高くなり、カブリが上昇し、感度が低下しやすくなる。一方、感光性銀塩水溶液を混合する方法にかえて、分散液中の有機銀塩の一部を感光性銀塩に変換するコンバージョン法を用いると感度が低下する。

【0122】上記において、高圧、高速化に変換して分散される水分散液は、実質的に感光性銀塩を含まないのであり、その含有量は非感光性の有機銀塩に対して0.1モル%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。

【0123】本発明の有機銀塩固体微粒子分散物の粒子サイズ（体積加重平均直径）は、例えば液中に分散した固体微粒子分散物にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる。平均粒子サイズ $0.05\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下の固体微粒子分散物が好ましい。より好ましくは平均粒子サイズ $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは平均粒子サイズ $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下である。

【0124】本発明に用いる有機銀塩固体微粒子分散物は、少なくとも有機銀塩と水から成るものである。有機銀塩と水との割合は特に限定されるものではないが、有機銀塩の全体に占める割合は5～50wt%であることが好ましく、特に10～30wt%の範囲が好ましい。前述の分散助剤を用いることは好ましいが、粒子サイズを最小にするのに適した範囲で最少量使用するのが好ましく、有機銀塩に対して1～30wt%、特に3～15wt%の範囲が好ましい。

【0125】本発明では有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は1～30モル%の範囲が好ましく、更に3～20モル%、特に5～15モル%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【0126】本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、感材 $1\text{m}^2$ 当たりの塗布量で示した場合、銀量として $0.1\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $1\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ である。

【0127】本発明の熱現像感光材料には有機銀塩のための還元剤を含む。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であってよい。フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤（例えば、ビス（2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル）メタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、4,4-エチリデン-ビス（2-tert-ブチル-6-メチルフェノール）、1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5-トリメチルヘキサン、2,2-ビス（3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン）が好ましい。このような還元剤は、特開平10-62899号の段落番号0052～00

53や、欧州特許公開第0803764A1号の第7ページ第34行～第18ページ第12行に記載されている。還元剤の添加量は $0.01\sim 5.0\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.1\sim 3.0\text{ g/m}^2$ であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5～50%モル含まれることが好ましく、10～40%モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤の添加層は画像形成層を有する面のいかなる層でも良い。画像形成層以外の層に添加する場合は銀1モルに対して10～50%モル%と多めに使用することが好ましい。また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つよう

10に誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。  
【0128】本発明の還元剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0129】別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0130】本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前にであるが、混合方法および混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0131】本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30wt%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒(水溶媒)に可溶または分散可能で、特に25℃60%RHでの平衡含水率が2wt%以下のポリマーのラテックスからなる場合に向上する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が $2.5\text{ mS/cm}$ 以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0132】ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70wt%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルア

ルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げるができる。

【0133】なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0134】また「25℃60%RHにおける平衡含水率」とは、25℃60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量 $W1$ と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量 $W0$ を用いて以下のように表すことができる。25℃60%RHにおける平衡含水率 $=[(W1-W0)/W0]\times 100(\text{wt}\%)$

【0135】含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)を参考にすることができる。

【0136】本発明のバインダーポリマーの25℃60%RHにおける平衡含水率は2wt%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01wt%以上1.5wt%以下、さらに好ましくは0.02wt%以上1wt%以下が望ましい。

20【0137】本発明においては水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。

【0138】分散状態の例としては、固体ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。

【0139】本発明において好ましい態様としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ゴム系樹脂(例えばSBR樹脂)、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよい。ポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～200000がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0140】前記「水系溶媒」とは、組成の30wt%以上が水である分散媒をいう。分散状態としては乳化分散したもの、ミセル分散したもの、更に分子中に親水性部位を持ったポリマーを分子状態で分散したものなど、どのようなものでもよいが、これらのうちでラテックスが特に好ましい。

【0141】好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げるができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値はwt%、分子量は数平均分子量である。

【0142】P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量37000)  
 P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000)  
 P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(分子量45000)  
 P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(分子量60000)  
 P-5;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(分子量120000)  
 P-6;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(分子量108000)  
 P-7;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(分子量150000)  
 P-8;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(分子量280000)  
 P-9;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)  
 P-10;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)  
 P-11;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)  
 P-12;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)のラテックス(分子量130000)  
 P-13;-MMA(63)-EA(35)-AA(2)のラテックス(分子量33000)

【0143】上記構造の略号は以下のモノマーを表す。  
 MMA;メチルメタクリレート, EA;エチルアクリレート, MAA;メタクリル酸, 2EHA;2-エチルヘキシルアクリレート, St;スチレン, Bu;ブタジエン, AA;アクリル酸, DVB;ジビニルベンゼン, VC;塩化ビニル, AN;アクリロニトリル, VDC;塩化ビニリデン, Et;エチレン, IA;イタコン酸。

【0144】以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル樹脂の例としては、セビアンA-4635, 46583, 4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811, 814, 821, 820, 857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリエステル樹脂の例としては、FINETEX ES650, 611, 675, 850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size, WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリウレタン樹脂の例としては、HYDRAN AP10, 20, 30, 40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム系樹脂の例としては、LACSTAR 731OK, 3307B, 4700H, 7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416, 410, 438C, 2507(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニル樹脂の例としては、G351, G576(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂の例としては、L502, L513(以上旭化成工業(株)製)など、オレフィン樹脂の例としては、ケミパールS120, SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。

【0145】これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよ

い。

【0146】本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60~95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99wt%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

【0147】本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8、市販品であるLACSTAR-3307B, 7132C, Nipol Lx416等が挙げられる。

【0148】本発明の感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量是有機銀塩含有層の全バインダーの30wt%以下、より好ましくは20wt%以下が好ましい。

【0149】本発明の有機銀塩含有層(即ち、画像形成層)は、ポリマーラテックスとを用いて形成されたものであるが、有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の重量比が1/10~10/1、更には1/5~4/1の範囲が好ましい。

【0150】また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層(乳剤層)でもあり、このような場合の、全バインダー/ハロゲン化銀の重量比は400~5、より好ましくは200~10の範囲が好ましい。

【0151】本発明の画像形成層の全バインダー量は、0.2~30g/m<sup>2</sup>、より好ましくは1~15g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0152】本発明において感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒(ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す)は、水を30wt%以上含む水系溶媒である。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は50wt%以上、より好ましくは70wt%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水の他、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などがある(数値はwt%)。

【0153】本発明におけるハロゲン化銀乳剤または/および有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対して更に保

護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。本発明のポリハロゲン化合物と組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、特開平10-62899号の段落番号0070、欧州特許公開第0803764A1号の第20ページ第57行～第21ページ第7行に記載の特許のものが挙げられる。

【0154】このようなカブリ防止剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に、アニオン性界面活性剤(例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム(3つのイソプロピル基の置換位置の異なるものの混合物)などの分散助剤を用いてもよい。

【0155】本発明における熱現像感光材料は高感度化やカブリ防止を目的としてアゾリウム塩や安息香酸類を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号記載の化合物、特開昭60-153039号記載の一般式(I)で表される化合物が挙げられる。安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許4,784,939号、同4,152,160号、特願平8-151242号、同8-151241号、同8-98051号などに記載の化合物が挙げられる。アゾリウム塩や安息香酸類は感光材料のいかなる部位に添加してもよいが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩や安息香酸類の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でもよいが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩や安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加してもよい。本発明においてアゾリウム塩や安息香酸類の添加量としてはいかなる量でもよいが、銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モル以上2モル以下が好ましく、 $1 \times 10^{-3}$ モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0156】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0157】このようなメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物としては特開平10-62899号の段落番号0067～0069、特開平10-186572号の一般式(I)で表される化合物およびその具体例として段落番号0033～0052、欧州特許公開第0803764A1号の第20ページ第36～56行に記載されている。中でもメルカプト置換複素

芳香族化合物が好ましく、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2,2'-ジチオビス-(ベンゾチアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾール、3-メルカプト-4-フェニル-5-ヘプチル-1,2,4-トリアゾールなどが挙げられる。

【0158】これらのメルカプト化合物の添加量としては乳剤層中に銀1モル当たり0.001～1.0モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の1モル当たり0.01～0.3モルの量である。

【0159】画像を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含むと光学濃度が高くなることがあり、本発明では色調剤の添加が好ましい。また、色調剤は黒色銀画像を形成させる上でも有利になることがある。色調剤は画像形成層を有する面に銀1モル当たりの0.1～50モル%の量含まれることが好ましく、0.5～20モル%含まれることがさらに好ましい。また、色調剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであつてもよい。

【0160】このような色調剤は、特開平10-62899号の段落番号0054～0055、欧州特許公開第0803764A1号の第21ページ第23～48行に記載されている色調剤としては、フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；フタラジン類(フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体)；フタラジン類とフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラ

クロロ無水フタル酸など)との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸誘導体の組合せが好ましい。

【0161】本発明の色調剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0162】本発明における画像形成層(好ましくは感光性層)には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール(例えば、米国特許第2,960,404号に記載された種類のグリセリンおよびジオール)、米国特許第2,588,765号および同第3,121,060号に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第955,061号に記載のシリコーン樹脂などを用いることができる。

【0163】本発明は、超硬調画像形成のため超硬調化剤を用いることができる。例えば、米国特許第5,464,738号、同5,496,695号、同6,512,411号、同5,536,622号、特願平7-228627号、同8-215822号、同8-130842号、同8-148113号、同8-156378号、同8-148111号、同8-148116号に記載のヒドラジン誘導体、あるいは、特願平8-83566号に記載の四級窒素原子を有する化合物や米国特許第5,545,515号に記載のアクリロニトリル化合物を用いることができる。化合物の具体例としては、前記米国特許第5,464,738号の化合物1~10、同5,496,695号のH-1~H-28、特願平8-215822号のI-1~I-86、同8-130842号のH-1~H-62、同8-148113号のI-1~I-21、同8-148111号のI-1~50、同8-148116号のI-1~40、同8-83566号のP-1~P-26、およびT-1~T-18、米国特許第5,545,515号のCN-1~CN-13などが挙げられる。

【0164】また、本発明は超硬調画像形成のために、前記の超硬調化剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。例えば、米国特許第5,545,505号に記載のアミン化合物、具体的にはAM-1~AM-5、同5,545,507号に記載のヒドロキサム酸類、具体的にはHA-1~HA-11、同5,545,507号に記載のアクリロニトリル類、具体的にはCN-1~CN-13、同5,558,983号に記載のヒドラジン化合物、具体的にはCA-1~CA-6、特願平8-132836号に記載のオニウム塩類、具体的にはA-1~A-42、B-1~B-27、C-1~C-14などを用いることができる。

【0165】これらの超硬調化剤、および硬調化促進剤の合成方法、添加方法、添加量等は、それぞれの前記引用特許に記載されているように行うことができる。

【0166】本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。

【0167】本発明の表面保護層のバインダーとしてはいかなるポリマーでもよいが、カルボン酸残基を有するポリマーを100mg/m<sup>2</sup>以上5g/m<sup>2</sup>以下含むことが好ましい。ここでいうカルボキシル残基を有するポリマーとし

ては天然高分子(ゼラチン、アルギン酸など)、変性天然高分子(カルボキシメチルセルロース、フタル化ゼラチンなど)、合成高分子(ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアルキルメタクリレート/アクリレート共重合体、ポリスチレン/ポリメタクリレート共重合体など)などが挙げられる。このようなポリマーのカルボキシ残基の含有量としてはポリマー100g当たり1×10<sup>-2</sup>モル以上1.4モル以下であることが好ましい。また、カルボン酸残基はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機カチオンなどと塩を形成してもよい。

【0168】また、表面保護層には、バインダーとしてポリビニルアルコール(PVA)を用いることも好ましく、完全けん化物のPVA-105 [ポリビニルアルコール(PVA)含有率94.0wt%以上、けん化度98.5±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.5wt%以下、揮発分5.0wt%以下、粘度(4wt%、20℃)5.6±0.4CPS]、部分けん化物のPVA-205 [PVA含有率94.0wt%、けん化度88.0±1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度(4wt%、20℃)5.0±0.4CPS]、変性ポリビニルアルコールのMP-102、MP-202、MP-203、R-1130、R-2105(以上、クラレ(株)製の商品名)などが挙げられる。

【0169】保護層(1層当たり)のポリビニルアルコール塗布量(支持体1m<sup>2</sup>当たり)としては0.3g/m<sup>2</sup>~4.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.3g/m<sup>2</sup>~2.0g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

【0170】本発明の表面保護層としては、いかなる付着防止材料を使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワックス、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー(例えば、スチレン-ブタジエンスチレン、スチレン-イソプレン-スチレン)、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネートやこれらの混合物などがある。また、表面保護層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0171】本発明における画像形成層または画像形成層の保護層には、米国特許第3,253,921号、同第2,274,782号、同第2,527,583号および同第2,956,879号に記載されているような光吸収物質およびフィルター染料を使用することができる。また、例えば米国特許第3,282,699号に記載のように染料を媒染することができる。フィルター染料の使用量としては露光波長での吸光度が0.1~3.0であることが好ましく、0.2~1.5が特に好ましい。

【0172】本発明における画像形成層または画像形成層の保護層には、艶消剤、例えばデンプン、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、米国特許第2,992,101号および同第2,701,245号に記載された種類のビーズを含むポリマービーズなどを含有することができる。



【0173】本発明の画像形成層塗布液の調製温度は30℃以上65℃以下がよく、さらに好ましい温度は35℃以上60℃未満、より好ましい温度は35℃以上55℃以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30℃以上65℃以下で維持されることが好ましい。また、ポリマーラテックス添加前に還元剤と有機銀塩が混合されていることが好ましい。

【0174】本発明における有機銀塩含有流体または熱画像形成層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。チキソトロピー性とは剪断速度の増加に伴い、粘度が低下する性質を言う。本発明の粘度測定にはいかなる装置を使用してもよいが、レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターが好ましく用いられ25℃で測定される。ここで、本発明における有機銀塩含有流体もしくは熱画像形成層塗布液は剪断速度 $0.1\text{S}^{-1}$ における粘度は $400\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。また、剪断速度 $1000\text{S}^{-1}$ においては $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $80\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

【0175】チキソトロピー性を発現する系は各種知られており高分子刊行会編「講座・レオロジー」、室井、森野共著「高分子ラテックス」（高分子刊行会発行）などに記載されている。流体がチキソトロピー性を発現させるには固体微粒子を多く含有することが必要である。また、チキソトロピー性を強くするには増粘線形高分子を含有させること、含有する固体微粒子の異方形でアスペクト比が大ききこと、アルカリ増粘、界面活性剤の使用などが有効である。

【0176】本発明の熱現像写真用乳剤は、支持体上に一またはそれ以上の層を構成する。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1乳剤層（通常は支持体に隣接した層）中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0177】本発明の感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。これらにつ

いてはW098/36322号に詳細に記載されている。本発明の感光性層に用いる好ましい染料および顔料としてはアントラキノン染料、アゾメチン染料、インドアニリン染料、アゾ染料、アントラキノン系のインダントロン顔料（C.I. Pigment Blue 60など）、フタロシアニン顔料（C.I. Pigment Blue 15等の銅フタロシアニン、C.I. Pigment Blue 16等の無金属フタロシアニンなど）、染付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニル顔料、インジゴ、無機顔料（群青、コバルトブルーなど）が挙げられる。これらの染料や顔料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でも良い。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に感光材料 $1\text{m}^2$ 当たり $1\mu\text{g}$ 以上 $1\text{g}$ 以下の範囲で用いることが好ましい。

【0178】本発明においてはアンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層は所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の露光波長の吸収であり、かつ処理後の可視領域における吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。

【0179】本発明でハレーション防止染料を使用する場合、こうした染料は波長範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記アンチハレーション層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でも良い。例えば以下に挙げるものが開示されているが本発明はこれに限定されるものではない。単独の染料としては特開昭59-56458号、特開平2-216140号、同7-13295号、同7-11432号、米国特許5,380,635号記載、特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目から同第14頁左下欄9行目、同3-24539号公報第14頁左下欄から同第16頁右下欄記載の化合物があり、処理で消色する染料としては特開昭52-139136号、同53-132334号、同56-501480号、同57-16060号、同57-68831号、同57-101835号、同59-182436号、特開平7-36145号、同7-199409号、特公昭48-33692号、同50-16648号、特公平2-41734号、米国特許4,088,497号、同4,283,487号、同4,548,896号、同5,187,049号がある。

【0180】本発明では熱現像感光材料の非感光性層に消色染料と塩基プレカーサーとを添加して、非感光性層をフィルター層またはアンチハレーション層として機能させることが好ましい。熱現像感光材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から（1）感光性層の上（支持体よりも遠い側）に設けられる保護層、（2）複数の感光性層の間や感光性層と保護層の間に設けられる中間層、（3）感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、（4）感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、（1）または（2）の層として感光材料に設けら

れる。アンチハレーション層は、(3)または(4)の層として感光材料に設けられる。

【0181】消色染料と塩基プレカーサーとは、同一の非感光性層に添加することが好ましい。ただし、隣接する二つの非感光性層に別々に添加してもよい。また、二つの非感光性層の間にバリアー層を設けてもよい。

【0182】消色染料を非感光性層に添加する方法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物あるいはポリマー含浸物を非感光性層の塗布液に添加する方法が採用できる。また、ポリマー媒染剤を用いて非感光性層に染料を添加してもよい。これらの添加方法は、通常の熱現像感光材料に染料を添加する方法と同様である。ポリマー含浸物に用いるラテックスについては、米国特許4199363号、西独特許公開25141274号、同2541230号、欧州特許公開029104号の各明細書および特公昭53-41091号公報に記載がある。また、ポリマーを溶解した溶液中に染料を添加する乳化方法については、国際公開番号88/00723号明細書に記載がある。

【0183】消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度(吸光度)が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2乃至2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001乃至1g/m<sup>2</sup>程度である。好ましくは、0.005乃至0.8g/m<sup>2</sup>程度であり、特に好ましくは、0.01乃至0.2g/m<sup>2</sup>程度である。

【0184】なお、このように染料を消色すると、光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

【0185】本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0186】本発明において片面感光材料は、搬送性改良のためにマット剤を添加しても良い。マット剤は、一般に水に不溶性の有機または無機化合物の微粒子である。マット剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許第1,939,213号、同2,701,245号、同2,322,037号、同3,262,782号、同3,539,344号、同3,767,448号等の各明細書に記載の有機マット剤、同1,260,772号、同2,192,241号、同3,257,206号、同3,370,951号、同3,523,022号、同3,769,020号等の各明細書に記載の無機マット剤など当業界で良く知られたものを用いることができる。例えば具体的にはマット剤として用いることのできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- $\alpha$ -メ

チルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチンおよびコアセルバート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などを好ましく用いることができる。上記のマット剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マット剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものをを用いることができる。本発明の実施に際しては0.1 $\mu$ m~30 $\mu$ mの粒径のものをを用いるのが好ましく、2 $\mu$ m~10 $\mu$ mの平均粒径のものをを用いるのが更に好ましい。また、マット剤の粒径分布は狭くても広くても良い。一方、マット剤は感材のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マット剤作製時あるいは複数のマット剤の混合により、粒径、形状および粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0187】マット剤は感光材料1m<sup>2</sup>当たりの塗布量で示した場合、好ましくは1~400mg/m<sup>2</sup>、より好ましくは5~300mg/m<sup>2</sup>である。

【0188】また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようにも良いが、ベック平滑度が50秒以上10000秒以下が好ましく、特に80秒以上10000秒以下が好ましい。

【0189】本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、700秒以下30秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下50秒以上である。

【0190】本発明において、マット剤は感光材料の最外面層もしくは最外面層として機能する層、あるいは外面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0191】本発明においてバック層の好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー、合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレ

ン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)およびポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水または有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0192】本発明においてバック層は、所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の吸収であり、かつ処理後の可視領域における吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。また、バック層に用いるハレーション防止染料の例としては前述のアンチハレーション層と同じである。

【0193】本発明の熱現像感光材料には米国特許第4,460,681号および同第4,374,921号に示されるような裏面抵抗性加熱層(backside resistive heating layer)を使用することもできる。

【0194】本発明の画像形成層(好ましくは感光性層)、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としてはT.H. James著"THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION"(Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977年刊)77頁から87頁に記載の各方法があり、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0195】硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法および混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳"液体混合技術"(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0196】本発明には塗布性、帯電改良などを目的として界面活性剤を用いても良い。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭62-170950号、米国特許5,380,644号などに記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号、特開昭63-188135号などに記載のフッ素系界面活性剤、米国特許3,885,965号などに記載のポリシロキ酸系界面活性剤、特開

平6-301140号などに記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0197】本発明に用いられる溶剤の例としては新版溶剤ポケットブック(オーム社、1994年刊)などに挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。また、本発明で使用する溶剤の沸点としては40℃以上180℃以下のものが好ましい。

【0198】本発明の溶剤の例としてはヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、1,1,1-トリクロロエタン、テトラヒドロフラン、トリエチルアミン、チオフェン、トリフルオロエタノール、パーフルオロペンタン、キシレン、n-ブタノール、フェノール、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、炭酸ジエチル、クロロベンゼン、ジブチルエーテル、アニソール、エチレングリコールジエチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、モルホリン、プロパンスルホン、パーフルオロトリブチルアミン、水などが挙げられる。

【0199】本発明における熱現像用写真乳剤は、種々の支持体上に被覆させることができる。典型的な支持体は、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ(エチレンテレフタレート)フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ(ビニルアセタール)フィルム、ポリカーボネートフィルムおよび関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などを含む。可撓性基材、特に、バライタおよび/または部分的にアセチル化された $\alpha$ -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数2~10である $\alpha$ -オレフィンのポリマーによりコートされた紙支持体が、典型的に用いられる。このような支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。透明支持体は青色染料(例えば、特開平8-240877号実施例記載の染料-1)で着色されていてもよい。

【0200】本発明における感光材料は、帯電防止または導電性層、例えば、可溶性塩(例えば塩化物、硝酸塩など)、蒸着金属層、米国特許第2,861,056号および同第3,206,312号に記載のようなイオン性ポリマーまたは米国特許第3,428,451号に記載のような不溶性無機塩などを含む層などを有してもよい。

【0201】熱現像感光材料は、モノシート型(受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型)であることが好ましい。

【0202】熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについてWO 98/36322号、EP 803764A1号、特開平



10-186567号、同10-18568号等の各明細書を参考にすることができる。

【0203】本発明における感光性層には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール（例えば、米国特許第2,960,404号に記載された種類のグリセリンおよびジオール）、米国特許第2,588,765号および同第3,121,060号に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第955,061号に記載のシリコン樹脂などを用いることができる。

【0204】本発明における熱現像感光材料を用いてカラー画像を得る方法としては特開平7-13295号10頁左欄43行目から11左欄40行目に記載の方法がある。また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許第1,326,889号、米国特許第3,432,300号、同第3,698,909号、同第3,574,627号、同第3,573,050号、同第3,764,337号および同第4,042,394号に例示されている。

【0205】本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Petert M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”(CHAMPAN & HALL社刊、1997年)399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b. 1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0206】本発明における熱現像感光材料の中に追加の層、例えば移動染料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層、保護トップコート層および光熱写真技術において既知のプライマー層などを含むことができる。本発明の熱現像感光材料はその感光材料一枚のみで画像形成できることが好ましく、受像層等の画像形成に必要な機能性層が別の感材としないことが好ましい。

【0207】本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、W098/36322号、特開平9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号、同10-186570号、同10-186571号、同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号、同10-197986号、同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-

282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号も挙げられる。

【0208】本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80~250℃であり、さらに好ましくは100~140℃である。現像時間としては1~180秒が好ましく、10~90秒がさらに好ましく、10~40秒が特に好ましい。

【0209】熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特願平9-229684号、特願平10-177610号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2~6段に分けて先端部については1~10℃程度温度を下げるのが好ましい。このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

【0210】本発明の露光光源としては青域から紫外線域のレーザーならばいかなるものでもよく、半導体レーザーダイオード(GaAlAsなど)、ZnSe、GaN、色素レーザー、エキサイマーレーザー、ガスレーザー、GaN LED(発光ダイオード)アレイなどが挙げられる。また、バルク直接変換SHGレーザー、SHG固体レーザー、GaN半導体レーザーなども好ましい。

【0211】バルク直接変換SHGレーザーは、720nm~900nmの波長のシングルモード半導体レーザーをMgO-LiNbO<sub>3</sub>ドメイン反転バルク結晶からなるバルク型の波長変換素子に入射し、波長変換素子内にてそのレーザー光を共振させ、もしくは、1パスで通過させ、半導体レーザー光を半分の波長の360nm~450nmの紫外~青の波長帯の第二高周波(SHG)に変換し短波長レーザー光を得るものである。出力は、半導体レーザー(LD)の出力に応じて変えることができ、1mW~100mWの出力を得ることが可能となる。特にバルクドメイン反転結晶を用いれば、反転周期を変えることによって、前述した任意の波長のSHG光を得ることが可能である。さらに、バンドパスフィルター等の波長選択素子を用いて、LD光を波長ロックすることにより、LD光の波長変化を抑制できるため、LDを直接変調しても波長変化を生じることがないので、安定にSHG光を

発生できる。その結果、AOM (AO (音響光学) 変調) 等の外部変調器を用いることなく、LDを直接変調することにて紫外～青色のSHGレーザー光の変調出力を得ることが可能となる。特に、SHG光を露光に用いた場合は、通常の半導体レーザーとは異なり、SHG光がLDに戻ってもLDとは波長が異なるので、LDは、戻り光による不安定性によるノイズを生じることがないので、安定な画像記録が可能となる。

【0212】SHG固体レーザーは、500mW～2W程度の赤外(809nm)～赤色(680nm)のブロードエリア型のLDによって固体レーザー結晶(Nd:YAGやCr:LiCAF等)を励起し、固体レーザー結晶片面とミラーによって共振器を構成し、固体レーザー光を発振させ、その共振器内部にMgO-LiNbO<sub>3</sub>ドメイン反転バルク型波長変換素子等を挿入することで、固体レーザー光をSHG光に波長変換し、紫外～青の発振を得ることが可能となる。この際に、プリースター板で偏光制御し、エタロンによって単一縦モード化し、高効率化および低ノイズ化を図っている。この構成では、高出力の励起LDを用いることができるので、10mW～300mWの出力が得られる。しかしながら、固体レーザーの場合は、変調スピードは、固体レーザー結晶の蛍光寿命で決められてしまうので、画像記録用のような高速変調はできない。従って、AOM等による外部変調素子が必要である。また、SHG光を露光に用いた場合は、通常のLDとは異なり、SHG光が固体レーザーに戻っても固体レーザーとは波長が異なるので、SHG固体レーザーは、戻り光による不安定性によるノイズを生じることがないので、安定な画像記録が可能となる。

【0213】近年、380nm～450nmの発振が可能なInGaNを活性層とするGa系半導体レーザーが実用化されてきた。400nmにおいて、2mWで1万時間の寿命が持つようになってきた。このレーザーは、上記SHG光を発生する波長変換技術を用いないので、非常に低コストな光源である。また、外部変調器を用いることなく、LDの直接変調も可能である。現状では、出力が数mWであるために、高出力な光源は実用化されていないが、結晶性の改善によって30mW～100mWの高出力光を得ることが可能である。

【0214】導波路型SHG光源としては、次のものがある。SHGは、オフカットMgOドープLiNbO<sub>3</sub>(特開平9-218431号)により作製し、励起半導体レーザーの波長が800～1000nmで、出力が100～200mWの時、波長400～500nmの数十mWのSHG光を得ることができる。LDは、波長ロックし更に波長チューニング可能な構造(分布ブラッグ型DBR:Distributed Bragg Reflector、分布帰還型DFB:Distributed feedback)であることが望ましい。この場合、導波路周期反転ドメインSHGの位相整合波長に発振波長を調整可能なため、SHG効率の最大値に調整でき、結果と

して出力光量を最大にできる。

【0215】変調機能付き光源の例で導波路型EOM(電気光学変調)・SHG光源がある。励起半導体レーザーは、導波路へ結合後、EOMでオン/オフされる。オンの時、周期反転ドメイン導波路へ導波し、オフの時、もう一方の導波路に切り替えられる。オンの場合、励起レーザーは、第二高調波に変換される。オフの時は、第二高調波への変換は起こらず、第二高調波を利用光に用いる場合は、この状態がオフとなる(特開平10-161165号参照)。励起半導体レーザーの波長が800nm～1000nmで、出力が100～200mWの時、波長400～500nmの数十mWのSHG光を得ることができる。LDは、波長ロックし更に波長チューニング可能な構造(分布ブラッグ型DBR:Distributed Bragg Reflector、分布帰還型DFB:Distributed feedback)であることが望ましい。この場合、導波路周期反転ドメインSHGの位相整合波長に発振波長を調整可能なため、SHG効率の最大値に調整でき、結果として出力光量を最大にできる。EOMは、特開平7-146457号によるセルフアライメント法によりプロトン交換アニール導波路と電極を作製できる。更に、特開平10-133237号により電極にメッキ処理を行い、電気抵抗を下げ、変調速度を上げ作製できる。EOMに用いた基板はXカットMgOドープLiNbO<sub>3</sub>あるいはオフ基板MgOドープLiNbO<sub>3</sub>(特開平9-218431号)。変調速度は、数10MHzの周波数で変調可能で画像形成用光源としては、十分な性能が得られる。

【0216】レーザー光はシングルモードレーザーが利用できるが、本発明のような熱現像感光材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にあり、この干渉縞発生防止技術としては、特開平5-113548号などに開示されているレーザー光を感光材料に対して斜めに入光させる技術や、W095/31754号などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることができる。

【0217】本発明の熱現像感光材料を露光するにはSPIE vol.169 Laser Printing 116-128頁(1979)、特開平4-51043号、W095/31754号などに開示されているようにレーザー光が重なるように露光し、走査線が見えないようにすることが好ましい。レーザー出力としては、1mW以上のものが好ましく、10mW以上のものがより好ましく、40mW以上の高出力のものが更に好ましい。その上限には特に制限はないが、1W程度である。その際、複数のレーザーを合波してもよい。レーザー光の径としては gaussian beam の  $1/e^2$  スポットサイズで30～200 $\mu$ m程度とすることができる。

【0218】本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

これらの使用において、形成された黑白画像をもとにして、医療診断用では富士写真フイルム（株）製の複製用フイルムMI-Dupに複製画像を形成したり、印刷用では富士写真フイルム（株）製の返し用フイルムDO-175、PDO-100やオフセット印刷版に画像を形成するためのマスクとして使用できることは言うまでもない。

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

#### 実施例 1

【0219】（PET支持体の作成）テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66（フェノール/テトラクロロエタン=6/4（重量比）中25℃で測定）のPETを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で熔融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175 $\mu$ mになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

\*

（下塗り支持体の作成）

（1）下塗層塗布液の作成

処方①（感光層側下塗り層用）

|   |       |
|---|-------|
| 高松油脂（株）製 ペスレジンA-515GB（30wt%溶液）                      | 234g  |
| ポリエチレングリコールモノニルフェニルエーテル<br>（平均エチレンオキシド数=8.5）10wt%溶液 | 21.5g |
| 綜研化学（株）製 MP-1000（ポリマー微粒子）                           | 0.91g |
| 蒸留水   | 744ml |

処方②（バック面第1層用）

|  |       |
|--|-------|
| ブタジエンスチレン共重合体ラテックス<br>（固形分40wt%、ブタジエン/スチレン重量比=32/68）<br>2，4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-<br>トリアジンナトリウム塩 8wt%水溶液 | 131g  |
| ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1wt%水溶液   | 10ml  |
| 蒸留水  | 854ml |

処方③（バック面側第2層用）

|  |       |
|--|-------|
| SnO <sub>2</sub> /Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> （9/1重量比、平均粒径0.038 $\mu$ m、17wt%分散物） | 62g   |
| ゼラチン（10wt%水溶液）   | 65.7g |
| 信越化学（株）製 メトロースTC-5（2wt%水溶液）  | 6.3g  |
| 綜研化学（株）製 MP-1000（ポリマー微粒子）  | 0.01g |
| ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1wt%水溶液   | 10ml  |
| 蒸留水  | 856ml |

【0223】（下塗り支持体の作成）上記厚さ175 $\mu$ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面（感光性層面）に下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6ml/m<sup>2</sup>（片面当たり）になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面（バック面）に下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7ml/m<sup>2</sup>になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面（バック面）に下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7ml/m<sup>2</sup>になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作成した。

【0224】（バック面塗布液の調製）

\*【0220】これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm<sup>2</sup>で巻き取り、厚み175 $\mu$ mのロールを得た。

【0221】（表面コロナ処理）ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV・A・分/m<sup>2</sup>の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0222】

（塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製）塩基プレカーサー化合物11を64g、ジフェニルスルホン化合物12を28gおよび花王（株）製界面活性剤デモールN10gを蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル（1/4 GallonサンドグライNDERミル、アイメックス（株）製）を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2 $\mu$ mの、塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液(a)を得た。

【0225】（染料固体微粒子分散液の調製）シアニン染料化合物13を9.6gおよびP-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル（1/4 GallonサンドグライNDERミル、アイメックス（株）製）を用いてビーズ分散して平均粒子径

0.2  $\mu\text{m}$  の染料固体微粒子分散液を得た。

【0226】(ハレーション防止層塗布液の調製)ゼラチン17g、ポリアクリルアミド9.6g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)70g、上記染料固体微粒子分散液56g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ6.5  $\mu\text{m}$ )1.5g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、青色染料化合物14を0.2g、 $\text{H}_2\text{O}$ を844ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0227】(バック面保護層塗布液の調製)容器を40℃に保温し、ゼラチン50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)2.4g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、化合物4を30mg、 $\text{C}_6\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{K}$ 32mg、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4(\text{CH}_2)_4-\text{SO}_3\text{Na}$ 64mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体(共重合重量比5/95)8.8g、 $\text{H}_2\text{O}$ を950ml混合してバック面保護層塗布液とした。

【0228】《ハロゲン化銀粒子1-Rの調製》蒸留水1421ccに1wt%臭化カリウム溶液8.0ccを加え、さらに1N硝酸を8.2cc、フタル化ゼラチン20gを添加した液をチタンコートしたステンレス製反応壺中で攪拌しながら、37℃に液温を保ち、硝酸銀37.04gに蒸留水を加え159ccに希釈した溶液Aと臭化カリウム32.6gを蒸留水にて容量200ccに希釈した溶液Bを準備し、コントロールダブルジェット法でpAgを8.1に維持しながら、溶液Aの全量を一定流量で1分間かけて添加した。溶液Bは、コントロールダブルジェット法にて添加した。その後3.5wt%の過酸化水素水溶液を30cc添加し、さらに化合物1の3wt%水溶液を36cc添加した。その後、再び溶液Aを蒸留水で希釈して317.5ccにした溶液A2と、溶液Bに対して最終的に銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モルになるよう化合物2を溶解し、液量を溶液Bの2倍の400ccまで蒸留水で希釈した溶液B2を用いて、やはりコントロールダブルジェット法にて、pAgを8.1に維持しながら、一定流量で溶液A2を10分間かけて全量添加した。溶液B2は、コントロールダブルジェット法で添加した。その後、化合物3の0.5wt%メタノール溶液を50cc添加し、さらに硝酸銀でpAgを7.5に上げてから1N硫酸を用いてpHを3.8に調製し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行い、脱イオンゼラチン3.5gを加えて1Nの水酸化ナトリウムを添加して、pH6.0、pAg8.2に調整してハロゲン化銀分散物を作成した。

【0229】できあがったハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径0.053  $\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数18%の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の[100]面比率は、クベルカムンク法を用いて85%と求められた。

【0230】上記乳剤を38℃に攪拌しながら維持して、化合物4を0.035g(3.5wt%メタノール溶液で添加)加え、40分後に分光増感色素Aの固体分散物(ゼラチン水溶

液)を銀1モル当たり $5 \times 10^{-3}$ モル加え、1分後に47℃に昇温し、20分後に化合物5を銀1モルに対して $3 \times 10^{-5}$ モル加え、さらに2分後にテルル増感剤Bを銀1モル当たり $5 \times 10^{-5}$ モル加えて90分間熟成した。熟成終了間際に、化合物6の0.5wt%メタノール溶液を5ccを加え、温度を31℃に下げ、化合物7の3.5wt%メタノール溶液5cc、化合物3を銀1モル当たり $7 \times 10^{-3}$ モルおよび化合物8を銀1モルに対して $6.4 \times 10^{-3}$ モルを添加して、ハロゲン化銀乳剤1-Rを作成した。

【0231】《ハロゲン化銀粒子2-Rの調製》ハロゲン化銀乳剤1-Rの調製において、粒子形成時の液温37℃を27℃に変更する以外は同様にして平均球相当径0.038  $\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子乳剤の調製した。ハロゲン化銀乳剤1-Rと同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。更に分光増感色素Aの添加量を銀1モル当たり $6 \times 10^{-3}$ モルに変えた以外は乳剤1-Rと同様にして分光増感、化学増感および化合物3、化合物8の添加を行い、ハロゲン化銀乳剤2-Rを得た。

【0232】《ハロゲン化銀粒子1-Vの調製》ハロゲン化銀乳剤1-Rの調製において、分光増感色素Aの添加を行わない以外は乳剤1-Rと同様にして、ハロゲン化銀乳剤1-Vを得た。

【0233】《ハロゲン化銀粒子2-Vの調製》ハロゲン化銀乳剤2-Rの調製において、分光増感色素Aの添加を行わない以外は乳剤2-Rと同様にして、ハロゲン化銀乳剤2-Vを得た。

【0234】《塗布液用混合乳剤Aの調製》表1に記載のとおりハロゲン化銀乳剤を混合し、化合物9を1wt%水溶液にて銀1モル当たり $7 \times 10^{-3}$ モル添加した。

【0235】《りん片状脂肪酸銀塩の調製》ヘンケル社製ベヘン酸(製品名Edenor C22-85R)87.6g、蒸留水423ml、5N-NaOH水溶液49.2ml、tert-ブタノール120mlを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4gの水溶液206.2ml(pH4.0)を用意し、10℃にて保温した。635mlの蒸留水と30mlのtert-ブタノールを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ62分10秒と60分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後7分20秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後9分30秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム開度を調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶

液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0236】ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が30  $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

【0237】得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.6\mu\text{m}$ 、平均球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。(a, b, cは本文の規定)

【0238】乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-205)7.4gおよび水を添加し、全体量を385gとしてからホモキサーにて予備分散した。

【0239】次に予備分散済みの原液を分散機(商品名:マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zインタラクションチャンバー使用)の圧力を1750kg/cm<sup>2</sup>に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

【0240】《還元剤の25wt%分散物の調製》1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポパールMP203)の20wt%水溶液10kgに、水16kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、水を加えて還元剤の濃度が25wt%になるように調製し、還元剤分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.42  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径2.0  $\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径10.0  $\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0241】《メルカプト化合物の10wt%分散物の調製》化合物10を5kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポパールMP203)の20wt%水溶液5kgに、水8.3kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて6時間分散したのち、水を加えてメルカプト化合物の濃度が10wt%になるように調製し、メルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子はメジアン径0.40  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径2.0  $\mu\text{m}$ 以下であった。得られたメルカプト化合物分散物は孔径10.0  $\mu\text{m}$ のポリプロ

ピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0242】《有機ポリハロゲン化合物の20wt%分散物-1の調製》トリプロモメチルナフチルスルホン5kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポパールMP203)の20wt%水溶液2.5kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20wt%水溶液213gと、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が20wt%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.36  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径2.0  $\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0  $\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0243】《有機ポリハロゲン化合物の20wt%分散物-2の調製》有機ポリハロゲン化合物の20wt%分散物-1と同様に、但し、トリプロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリプロモメチル(4-(2,4,6-トリメチルフェニル)スルホン)フェニル)スルホン5kgを用い、分散、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.38  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径2.0  $\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0  $\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0244】《有機ポリハロゲン化合物の20wt%分散物-3の調製》有機ポリハロゲン化合物の20wt%分散物-1と同様に、但し、トリプロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリプロモメチルフェニルスルホン5kgを用い、分散、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.41  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径2.0  $\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0  $\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0245】《フタラジン化合物の10wt%メタノール溶液の調製》6-イソプロピルフタラジン10gをメタノール90gに溶解して使用した。

【0246】《顔料の20wt%分散物の調製》C.I. Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径0.21  $\mu\text{m}$ であった。

【0247】《SBRラテックス40wt%の調製》限外濾過(UF)精製したSBRラテックスは以下のように得た。下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF-精製用モジュールFS03-FC-FUY03A1(ダイセン・メンブレン・システム(株))を用いてイオン伝導度が1.5mS/cmになるまで希釈精製したものをを用いた。この時のラテックス濃度は40wt%であった。

(SBRラテックス: -St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス)

【0248】平均粒径0.1 $\mu$ m、濃度45wt%、25°C60%RHにおける平衡含水率0.6wt%、イオン伝導度4.2mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用しラテックス原液(40wt%)を25°Cにて測定)、pH8.2

【0249】《乳剤層(感光性層)塗布液の調製》上記で得た顔料の20wt%水分散物を1.1g、有機酸銀分散物103g、ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の20wt%水溶液5g、上記25wt%還元剤分散物25g、有機ポリハロゲン化合物20wt%分散物-1,-2,-3を5:1:3(重量比)で総量11.5g(表1において無は未添加)、メルカプト化合物10wt%分散物6.2g、限外濾過(UF)精製したSBRラテックス40wt%を106g、フタラジン化合物の10wt%メタノール溶液を16mlを添加し、ハロゲン化銀混合乳剤Aを10gを良く混合し、乳剤層塗布液を調製し、そのままコーティングダイへ70ml/m<sup>2</sup>となるように送液し、塗布した。

【0250】上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40°C(No.1ローター)で85[mPa・s]であった。

【0251】レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25°Cでの塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20[mPa・s]であった。

【0252】《乳剤面中間層塗布液の調製》ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10wt%水溶液772g、顔料の20wt%分散物0.7g、メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比59/9/26/5/1)ラテックス27.5wt%液226gにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5wt%水溶液を2mlを加えて中間層塗布液とし、5ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40°C(No.1ローター)で21[mPa・s]であった。

【0253】《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》イナートゼラチン64gを水に溶解し、ラテックス[メチルメタクリレート/アクリル酸/N-メチロールアクリルアミド共重合体、共重合重量比93/3/4]16g、フタル酸の10wt%メタノール溶液を64ml、4-メチルフタル酸の10wt%水溶液74ml、1Nの硫酸を28ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5wt%水溶液を5ml、フェノキシエタノール1gを加え、総量1000gになるように水を加えて塗布液とし、10ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送

液した。塗布液の粘度はB型粘度計40°C(No.1ローター)で17[mPa・s]であった。

【0254】《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》イナートゼラチン80gを水に溶解し、ラテックス[メチルメタクリレート/アクリル酸/N-メチロールアクリルアミド共重合体、共重合重量比93/3/4]20g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5wt%溶液を20ml、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度=15]の2wt%水溶液を50ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5wt%溶液を16ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径4.0 $\mu$ m)25g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸8.1g、1Nの硫酸を44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量1555gとなるよう水を添加して、4wt%のクロムみょうばんと0.67wt%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、10ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40°C(No.1ローター)で9[mPa・s]であった。

【0255】《熱現像感光材料の作成》上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が0.04g/m<sup>2</sup>となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が1g/m<sup>2</sup>となるように同時重層塗布し、乾燥し、ハレーション防止バック層を作成した。

【0256】バック面と反対の面に下塗り面から乳剤層(ハロゲン化銀の塗布銀量0.14g/m<sup>2</sup>)、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料(表1)を作成した。

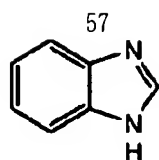
【0257】塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隔を0.18mmに、また、塗布液の吐出スリット幅に対して塗布幅が左右ともに各0.5mm広がるように調節し、減圧室の圧力を大気圧に対して392Pa低く設定した。その際、支持体は帯電しないようにハンドリングおよび温湿度を制御した。引き続きチリングゾーンでは、乾球温度が18°C、湿球温度が12°Cの風を30秒間吹き当てて、塗布液を冷却した後、つるまき式の浮上方式の乾燥ゾーンにて、乾球温度が30°C、湿球温度が18°Cの乾燥風を200秒間吹き当てた後70°Cの乾燥ゾーンを30秒間通し、その後25°Cに冷却して、塗布液中の溶剤の揮発を行った。チリングゾーンおよび乾燥ゾーンでの塗布液膜面に吹き当たる風の平均風速は7m/secであった。

【0258】

【化9】



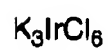
化合物 1



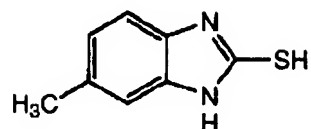
【0259】

【化10】

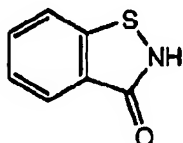
化合物 2



化合物 3

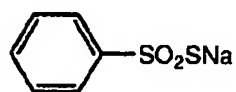


化合物 4

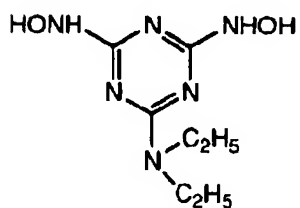


10

化合物 5

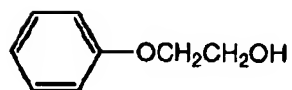


化合物 6

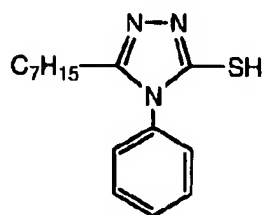


20

化合物 7

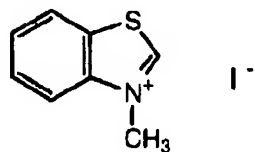


化合物 8

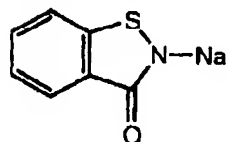


30

化合物 9

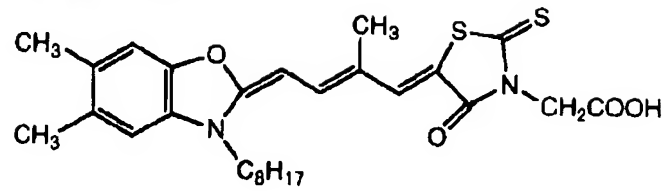


化合物10

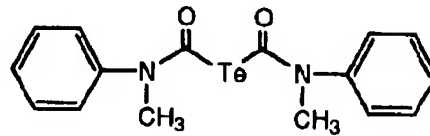


40

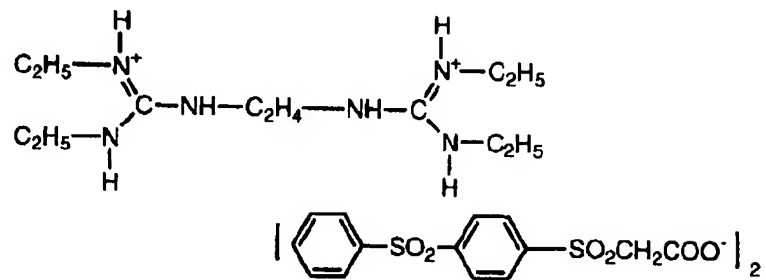
59  
分光増感色素A



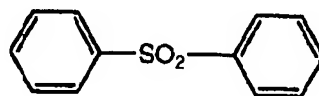
テルル増感剤B



塩基ブレイカー化合物11



化合物12



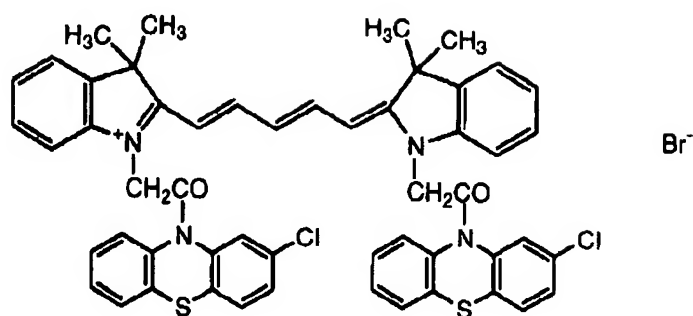
【0260】

【化11】

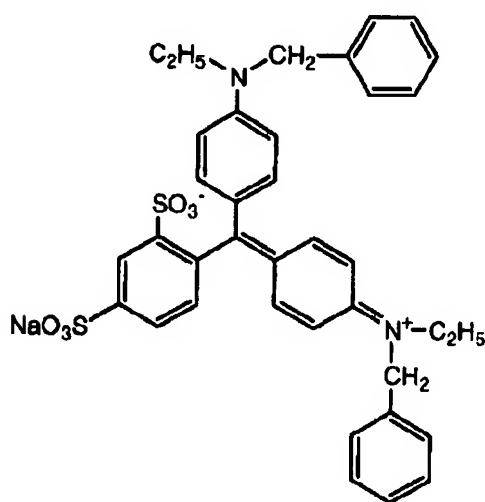


61  
シアニン染料化合物13

62



青色染料化合物14



【0261】(感度、カブリの評価)レーザー感光計(詳細は下記)で感光材料を露光した後、感光材料を118℃で5秒、続いて122℃で16秒間処理(熱現像)し、得られた画像の評価を濃度計により行った。カブリ+3.0の濃度を出すレーザー出力値で感度を評価した。また、カブリについても評価した。

【0262】レーザー感光計: 35mW出力  
下記波長のダイオードレーザー2本を合波  
シングルモード

ガウシアンビームスポット1/e<sup>2</sup>が100μm

25μmピッチで副走査方向に送り、1画素を4回書き

a. 660nmレーザー

b. 428nmレーザー(a.と同様に、但し、合波をしないでレーザー露光した。)

c. 308nmレーザー

d. 351nmレーザー

e. 340nmレーザー

【0263】(生保存性の評価)感光材料を50℃1日経時させたサンプルの感度と経時させる前の感度との比で評価した。

生保存性=50℃1日経時後の感度/経時前の感度

【0264】結果を表1にまとめた。

【0265】

【表1】

| 63       |                    | 64           |     |                   |               |
|----------|--------------------|--------------|-----|-------------------|---------------|
| テスト      | 熱現像感光材料            |              | カブリ | 生保存性              | レーザー光<br>(nm) |
|          | 乳剤(重量%)            | ポリハロゲン化合物の有無 |     |                   |               |
| 1 (比較例)  | 1-R(50)<br>2-R(50) | 有            | 0.1 | 40                | 660           |
| 2 (比較例)  | 1-R(50)<br>2-R(50) | 無            | 0.7 | 94                | 660           |
| 3 (本発明)  | 1-V(50)<br>2-V(50) | 有            | 0.1 | 100               | 428           |
| 4 (比較例)  | 1-V(50)<br>2-V(50) | 無            | 0.7 | 100               | 428           |
| 5 (本発明)  | 1-V(50)<br>2-V(50) | 有            | 0.1 | 98                | 308           |
| 6 (比較例)  | 1-V(50)<br>2-V(50) | 無            | 0.7 | 99                | 308           |
| 7 (本発明)  | 1-V(50)<br>2-V(50) | 有            | 0.1 | 97                | 351           |
| 8 (比較例)  | 1-V(50)<br>2-V(50) | 無            | 0.7 | 97                | 351           |
| 9 (本発明)  | 1-V(50)<br>2-V(50) | 有            | 0.1 | 99                | 340           |
| 10 (比較例) | 1-V(50)<br>2-V(50) | 無            | 0.7 | 98                | 340           |
| 11 (比較例) | 1-V(50)<br>2-V(50) | 有            | 0.1 | 画像が出ない<br>ため評価できず | 660           |

【0266】表1からわかるように本発明の熱現像感光材料はカブリが低く、生保存性がよい。

【0267】

【発明の効果】本発明によれば、カブリが低く、生保存性がよい熱現像感光材料が提供される。